

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268129

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.
 C08J 5/18
 C08G 79/04
 // C08L 85:02

(21)Application number : 2002-077830

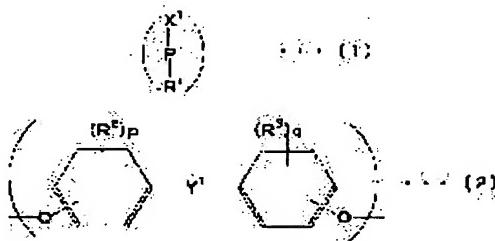
(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 20.03.2002

(72)Inventor : TSUKUDA AKIMITSU
 HORIUCHI MITSUHIRO
 ITO NOBUAKI
 TAKANISHI KEIJIRO**(54) FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film excellent in homogeneity and surface smoothness and high in productivity.

SOLUTION: The film is one at least either surface of which has a center line average surface roughness of 5 nm or smaller and which is made from a polymer comprising structural units each being a phosphonic acid residue represented by structural formula (1) (wherein R1 is an organic group; and X1 is O, S, or Se) and structural units each of which is a dihydric phenol residue represented by structural formula (2) (wherein R2 and R3 are each H, NO₂, a halogen atom, a 1-20C aliphatic group, or an aromatic group; p and q are integers with the proviso that 0≤p+q≤8; and Y1 is O, S, an alkylene, an alkylidene, a cycloalkylene, a halo-substituted alkylene, a halo-substituted alkylidene, a phenylalkylidene, a carbonyl group, a sulfo group, an aliphatic phosphine oxide group, an aromatic phosphine oxide group, an alkylsilane group, a dialkylsilane group, or a fluorene group).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-268129
(P2003-268129A)

(43)公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 J 5/18
C 0 8 G 79/04
// C 0 8 L 85:02

識別記号
CEZ

F I
C 0 8 J 5/18
C 0 8 G 79/04
C 0 8 L 85:02

テーマコード(参考)
4 F 0 7 1
4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2002-77830(P2002-77830)

(22)出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)

(71)出願人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 佃 明光
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 堀内 光弘
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者 伊藤 伸明
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

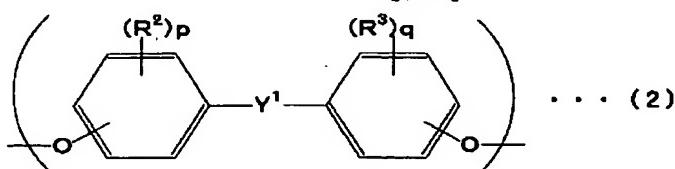
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フィルム

(57)【要約】

【課題】均質性、表面平滑性に優れ、且つ生産性の高いフィルムを提供する。

【解決手段】少なくとも片面の中心線平均粗さが5nm以下であり、かつ、分子中に構造式(1)で表されるホスホン酸残基および構造式(2)で表される2価フェノール残基を構成単位として含んでいるポリマーを含有するフィルムとする。



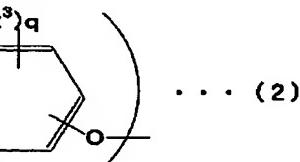
R²、R³: H、NO₂、ハロゲン原子または炭素数1～20の脂肪族基もしくは芳香族基
p、q: 整数であって0≤p+q≤8
Y¹: O、S、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキ

【化7】



R¹: 有機基
X¹: O、SまたはSe

【化8】

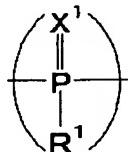


レン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基またはフルオレン基

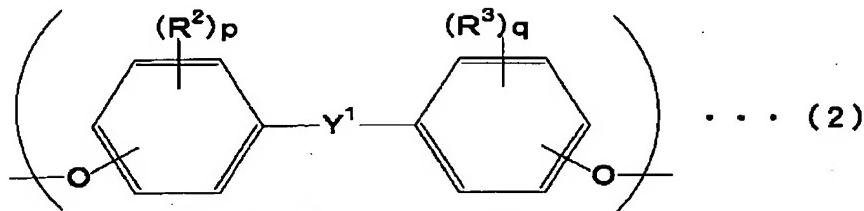
【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも片面の中心線平均粗さが5nm以下であり、かつ、分子中に構造式(1)で表されるホスホン酸残基および構造式(2)で表される2価フェノール残基を構成単位として含んでいるポリマーを含有するフィルム。

【化1】



... (1)



2

R¹: 有機基X¹: O、SまたはSe(ただし、R¹またはX¹の異なるホスホン酸残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

【化2】

R²、R³: H、NO₂、ハロゲン原子または炭素数1～20の脂肪族基もしくは芳香族基

p、q: 整数であって0≤p+q≤8

Y¹: O、S、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基またはフルオレン基

(ただし、Y¹は単なる単結合であってもよい。また、R²、R³またはY¹の異なる2価フェノール残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

【請求項2】ポリマーがカーボネート残基を含み、ホスホン酸残基とカーボネート残基との合計量に対するホスホン酸残基のモル分率が0.5以上1未満である、請求項1に記載のフィルム。

【請求項3】ポリマーがホスホナイト残基を含み、ホスホン酸残基とホスホナイト残基との合計量に対するホスホナイト残基のモル分率が0.5以下である請求項1または2に記載のフィルム。

【請求項4】ポリマーの数平均分子量が20,000以上500,000以下である、請求項1～3のいずれかに記載のフィルム。

【請求項5】厚みが1.0～10.0μmであり、かつ、波長550nmにおける位相差が50～1,500nmである、請求項1～4のいずれかに記載のフィルム。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載のフィルムを構成材とするフィルム部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面平滑性、均質性に優れ、更に生産性の高い光学用途に適したフィルム

に関する。

【0002】

【従来の技術】無色透明材料は光学レンズ、機能性光学フィルム、ディスク基板などその多様な用途に応じて種々の材料が適用されているが、ヘルスケアやエレクトロニクスなどの急速な発展に伴い、材料自体に要求される機能・性能もますます精密かつ高度なものとなってきている。

【0003】特にフィルムにおいては、IT化の進展に伴い、偏光板、位相差板などのディスプレー用部材、また、ディスク保護フィルムとして、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、セルロース系フィルム等が使用されてきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ポリカーボネートのような無色透明の熱可塑性樹脂は、エレクトロニクス用途として広く用いられており、位相差フィルムなどの光学フィルムやディスク用基板等の用途が挙げられる。特に、位相差フィルムは、反射型カラー液晶ディスプレイのコントラストを決める重要な構成部材のひとつである。例えば、現在用いられているポリカーボネートについては、特開平4-204503号公報や特開平9-304619号公報に開示されているが、これらは十分な波長分散特性を有しているとはいえない。反射型液晶ディスプレイの高コントラスト化のためには、位相差フィルムとして用いるポリマーフィルムの波長分散特性の向上がひとつの技術課題となっている。

【0005】また、リン系官能基を含有するポリマーは種々知られており、特にホスホン酸エステル基を主鎖に含むポリマーはポリホスホネートと呼ばれ(K. S. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1119 (1983); Y. Imai et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 1, 419 (198

50

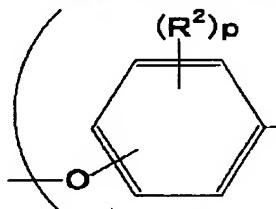
3

0)；USP3719727）、難燃機能の向上などを目指し精力的な研究が行われている。これらのポリホスホネート系ポリマーの光学特性や力学特性などの諸物性については詳細な知見がなかったため、本発明者らはそれらを合成し物性評価を行った。結果として、それらポリホスホネート系ポリマーは、低分子量体ゆえに力学特性、光学特性が不十分であったり、フィルム化が困難で、またフィルム化しても均質なフィルムを得ることが困難であった。

【0006】本発明は、上記した従来の課題を解決し、無色透明で、均質性、表面平滑性に優れ、更に生産性の高いフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明は、少なくとも片面の中心線平均粗さが5nm以下であり、かつ、分子中に構造式(1)で表されるホ



$R^2, R^3 : H, NO_2, ハロゲン原子または炭素数1\sim20の脂肪族基もしくは芳香族基$

p, q : 整数であって $0 \leq p + q \leq 8$

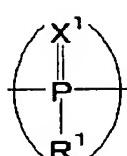
$Y^1 : O, S, アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基またはフルオレン基$
(ただし、 Y^1 は単なる単結合であってもよい。また、 R^2, R^3 または Y^1 の異なる2価フェノール残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のフィルムに含まれるポリマーは、5価のリン原子を有する構造、中でも構造式(1)で表されるホスホン酸構造をポリマー主鎖に有していることが特徴である。特に、ポリマーがカーボネート残基を含んでいる場合は、上記ホスホン酸残基のモル分率は0.5以上1未満であることが好ましい。

【0011】

【化5】



... (1)

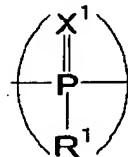
 $R^1 : 有機基$ $X^1 : O, S または Se$

4

スホン酸残基および構造式(2)で表される2価フェノール残基を構成単位として含んでいるポリマーを含有するフィルムを特徴とする。

【0008】

【化3】



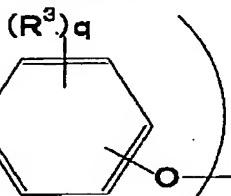
... (1)

 $R^1 : 有機基$ $X^1 : O, S または Se$

(ただし、 R^1 または X^1 の異なるホスホン酸残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

【0009】

【化4】



... (2)

(ただし、 R^1 または X^1 の異なるホスホン酸残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

この、ホスホン酸残基のモル分率は、単位あたりに存在するホスホン酸残基およびカーボネート残基の総モル数に対するホスホン酸残基のモル数の割合により算出されるもので、以下の式で表される値である。

【0012】

ホスホン酸残基のモル分率 = $a / (a + b)$

a : 単位当たりに存在する、構造式(1)で表されるホスホン酸残基のモル数

b : 単位当たりのカーボネート残基のモル数

上記モル分率の値は、ホスホン酸残基の共重合分率を表しているともいえ、ポリマー合成時の反応が化学量論的に進行する場合は、その原料仕込み比率によつても算出できる。また、成形体においては、NMR(核磁気共鳴法)を用いて、測定可能である。

【0013】構造式(1)で表されるホスホン酸残基のモル分率が0.5未満である場合には、ポリマーの高屈折性が発現しにくく、本発明の効果が得られ難い傾向がある。このモル分率は0.75以上1未満であるとより好ましい。

【0014】上記構造式(1)で表される構造単位のリン原子上の置換基 R^1 は有機基であり、具体的には、フェニル、ハロ置換フェニル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシリ、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキル、アルキルサルファイド等を用いることができる。また、このような置換基を

40

50

5

有するホスホン酸残基を構成するホスホン酸を具体的に例示すると、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、n-ブロピルホスホン酸、イソブロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、n-ペンチルホスホン酸、ネオペンチルホスホン酸、シクロヘキシリホスホン酸、ベンジルホスホン酸、クロロメチルホスホン酸、ジクロロメチルホスホン酸、ブロモメチルホスホン酸、ジブロモメチルホスホン酸、2-クロロエチルホスホン酸、1, 2-ジクロロエチルホスホン酸、2-ブロモエチルホスホン酸、1, 2-ジブロモエチルホスホン酸、3-クロロプロピルホスホン酸3-ブロモプロピルホスホン酸、2, 3-ジブロモプロピルホスホン酸、2-クロロ-1-メチルエチルホスホン酸、1, 2-ジクロロ-1-メチルエチルホスホン酸、2-ブロモ-1-メチルエチルホスホン酸、4-クロロブチルホスホン酸、3, 4-ジクロロブチルホスホン酸、4-ブロモブチルホスホン酸、3, 4-ジブロモブチルホスホン酸、3-クロロ-1-メチルブロピルホスホン酸、2, 3-ジクロロ-1-メチルブロピルホスホン酸、3-ブロモ-1-メチルブロピルホスホン酸、2, 3-ジブロモ-1-メチルホスホン酸、1-クロロメチルブロピルホスホン酸、1-クロロ-1-クロロメチルブロピルホスホン酸、1-ブロモメチルブロピルホスホン酸、1-ブロモ-1-ブロモメチルブロピルホスホン酸、5-クロロベンチルホスホン酸、5-ブロモベンチルホスホン酸、4, 5-ジクロロベンチルホスホン酸、1-ヒドロキシメチルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸、3-ヒドロキシブロピルホスホン酸、4-ヒドロキシブチルホスホン酸、5-ヒドロキシベンチルホスホン酸、1-アミノメチルホスホン酸、2-アミノエチルホスホン酸、3-アミノブロピルホスホン酸、4-アミノブチルホスホン酸、5-アミノベンチルホスホン酸、メチルチオメチルホスホン酸、メチルチオエチルホスホン酸、メチルチオブロピルホスホン酸、メチルチオブチルホスホン酸、エチルチオメチルホスホン酸、エチルチオエチルホスホン酸、エチルチオブロピルホスホン酸、ブロピルチオメチルホスホン酸、ブロピルチオエチルホスホン酸、ブチルチオメチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、4-クロロフェニルホスホン酸、3, 4-ジクロロフェニルホスホン酸、4-ブロモフェニルホスホン酸、3, 4-ブロモフェニルホスホン酸、3, 5-ブロモフェニルホスホン酸、4-メトキシフェニルホスホン酸、3, 4-ジメトキシフェニルホスホン酸、1-ナフチルホスホン酸、2-ナフチルホスホン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチルホスホン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-

10

20

30

40

6

ナフチルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、4-ブロモフェニルメチルホスホン酸、3, 4-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、3, 5-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、2-フェニルエチルホスホン酸、2-(4-ブロモフェニル)エチルホスホン酸、2-(3, 4-ジブロモフェニル)エチルホスホン酸、2-(3, 5-ジブロモフェニル)エチルホスホン酸、3-フェニルブロピルホスホン酸、3-(4-ブロモフェニル)ブロピルホスホン酸、3-(3, 4-ジブロモフェニル)ブロピルホスホン酸、3-(3, 5-ジブロモフェニル)ブロピルホスホン酸、4-(4-ブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3, 4-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、4-(3, 5-ジブロモフェニル)ブチルホスホン酸、2-ピリジルホスホン酸、3-ピリジルホスホン酸、4-ピリジルホスホン酸、1-ピロリジノメチルホスホン酸、1-ピロリジノエチルホスホン酸、1-ピロリジノブチルホスホン酸、ピロール-1-ホスホン酸、ピロール-2-ホスホン酸、ピロール-3-ホスホン酸、チオフェン-2-ホスホン酸、チオフェン-3-ホスホン酸、ジチアン-2-ホスホン酸、トリチアン-2-ホスホン酸、フラン-2-ホスホン酸、フラン-3-ホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸などが挙げられる。また、X¹に相当する、これらのリン原子に2重結合で結合している酸素原子(O)が硫黄原子(S)に置換されたチオホスホン酸も同様に挙げられる。さらに、X¹がセレン原子(S^e)であってもよい。これらは1種類でも、複数種併用することもできる。また、これらホスホン酸はその酸塩化物、エステル、アミドなどのホスホン酸誘導体であってもよい。

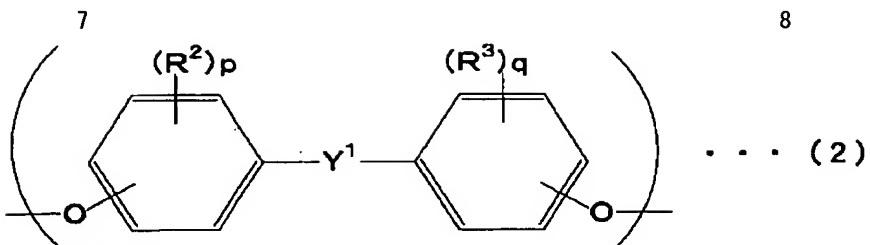
【0015】なお、ポリマー中にカーボネート残基を含まない場合は、X¹はSまたはS^eが好ましい。

【0016】また、これらホスホン酸残基については、それぞれ対応する3価のリン官能基であるホスホナイト残基に一部置き換えるてもよい。これによりポリマーの耐酸化性を付与することができるが、光学特性等の特性安定性を考慮すると、その置換比率は50%以下が好ましく、より好ましくは25%以下、さらに好ましくは10%以下である。すなわち、ポリマーがホスホナイト残基を含み、構造式(1)で表されるホスホン酸残基とホスホナイト残基に対するホスホナイト残基のモル分率が0.5以下であることが好ましく、より好ましくは0.25以下、さらに好ましくは0.1以下である。

【0017】また、本発明におけるポリマーは以下の構造式(2)で表される2価フェノール残基を構成単位として含んでいる。

【0018】

【化6】



$R^2, R^3 : H, NO_2,$ ハロゲン原子または炭素数1~20の脂肪族基もしくは芳香族基

p, q : 整数であって $0 \leq p + q \leq 8$

$Y^1 : O, S,$ アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、シクロアルキリデン基、ハロ置換アルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシリラン基、ジアルキルシリラン基またはフルオレン基

(ただし、 Y^1 は単なる単結合であってもよい。また、 R^2, R^3 または Y^1 の異なる2価フェノール残基をポリマー中に2種以上含んでいてもよい。)

この2価フェノール残基を2価フェノールの形で具体的に例示すると、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-メチル-2-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロオクタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-ビフェノール、

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェ

- ノールフローレン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、4, 4'-[1, 4-フェニレン]ビス(2-プロピリデン)]-ビス(2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、1, 1-ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 4'-メチレンビスフェノール、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキタン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘンタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3, 3-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、テルペンジフェノール、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)エタン、1, 1-ビス(3-ノニル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジtert-ブチルフェニル)ビスフェ

9

e r t -ブチル-6-メチルフェニル) メタン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ペンタン酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチルエステル、1, 1-ビス(3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス(3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、1, 1-ビス(3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル)-1-(p-フルオロフェニル) メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(p-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロー-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-クロロー-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、2, 2-ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) ブロパン、2, 2-ビス(3-ニトロ-4-ヒドロキシフェニル) ブロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラtert-ブチル-4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ケトン、3, 3'-ジフルオロー-4, 4'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロー-4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) チオエーテル、1, 1-ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(3, 5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシリルフェニル)-2-メチルプロパン、1, 1-

11

ヘキサン、1, 1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、1, 1-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1, 1-ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン、 α 、 α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。これらは1種類でも、複数種併用することもできる。これら2価フェノールは得られるポリマーの性能に応じて適宜選択し用いることができる。

【0019】R²の炭素数が20を超える場合、耐熱性の低下、成形性の低下などが起こることがある。

【0020】また、ジヒドロキシベンゼンを本発明の効果が損なわれない範囲で用い、ポリマー骨格に同構造を導入することができる。これらジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシノール、ハイドロキノン、1, 2-ジヒドロキシベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0021】本発明で用いるポリマーは必ずしも直鎖状である必要はなく、得られるポリマーの性能に応じて多価フェノールを共重合することができる。このような多価フェノールを具体的に例示すると、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、4-[ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、4-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、2-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]-フェノール、4-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4-メチルフェニル-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、4-[4-ヒドロキシフェニル]メチル]-

12

ル]-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、4-[3-メチル-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、1, 4-ビス[1-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、2, 4-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、2-[ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェイル)メチル]フェノール、4-[ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェイル)メチル]フェノール、2-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェイル)メチル]フェノール、4-[ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェイル)メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-エトキシフェノール、2-[ビス(2, 3-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、3-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、2-[ビス(2-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-ヒドロキシ-3, 6-ジメチルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、3, 6-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4, 6-[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン、2-[ビス(2, 3, 6-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、2-[ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、3-[ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2, 3, 5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 2-ジヒドロキシベンゼン、3-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]フェノール、4-[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)メチル]-2-メトキシフェノール、2, 4, 6-[トリス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1, 2, 2-テトラ(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラ(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 4-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベ

13

ンゼン、1, 4-ジ[ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、1, 4-ジ[ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]アニリン、(2, 4-ジヒドロキシフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2-[ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル]フェノール、1, 3, 3-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0022】本発明のフィルムは、少なくとも片面の中心線平均粗さが5nm以下である。中心線平均粗さが5nmを超えると、フィルムに光を透過したときに曇り、像のゆがみなどが発生することがあり、高性能の光学用フィルムとして機能しなくなることがある。これらの曇りや像のゆがみは、表面の粗れ、斑などにより、光線が乱反射し易くなることにより発生する。また、フィルム成形時に内部構造が不均一になることにより生じる場合もあり、そのような場合においても中心線平均粗さも5nmを超えやすい。従って、フィルム表面の中心線平均粗さを指標として制御することにより、表面、内部構造ともに高機能の光学フィルムを得やすくなる。中心線平均粗さは好ましくは3nm以下であり、より好ましくは2nm以下、更に好ましくは1nm以下である。中心線平均粗さの下限は特に限定されるものではないが、成形時、加工時のハンドリング性の観点から、0.1nm以上であることが好ましい。また、中心線平均粗さは、フィルムの両面において上記範囲を充たすことが、フィルムの曇り、像のゆがみをより低減できることから、一層好ましい。

【0023】また、本発明のフィルムに含まれるポリマーの数平均分子量は、20,000以上500,000以下であると、フィルムの韌性が向上し、更にフィルム化する際の生産性を大幅に向上させることができる。すなわち、光学用のフィルムを成形する場合は、一般にポリマーを溶液に溶解させて支持体上にキャストして成形する溶液製膜法が用いられるが、ポリマーの分子量が20,000未満であるとフィルム構造に不均一性が発生しやすくなり、それを回避しようとすると、溶媒を除去する工程が極めて長時間となり、生産性が大幅に低下する傾向にある。分子量は高い方が、上記知見からは有効であるが、500,000を超えるとポリマーの重合が困難になったり、重合生産性の低下、ポリマーの均一性の低下が発生したり、また、フィルムとしての透明性が損なわれることがある。数平均分子量は、より好ましくは30,000以上450,000以下であり、更に好ましくは40,000以上400,000以下である。

【0024】本発明のフィルムの厚みは10~100μmであることが、光学用部材として薄膜、軽量化が図れるために好ましい。偏光板、位相差板などの光学部材と

14

しては、現在、厚みが100μmを超えるものが用いられているが、近年、強くなってきている軽量化、薄膜化の要請に応えるためには、100μm以下、より好ましくは、80μm以下、更に好ましくは60μm以下とすることが好ましい。一方、厚みが10μm未満であると、加工時にしづが発生したり、他の部材との接着が不均一になったりすることがある。

【0025】本発明のフィルムを構成材としてフィルム部材を得る場合、特に、1/2波長位相差板、1/4波長位相差板の部材として本発明のフィルムを用いる場合は、フィルムの複屈折による位相差を付与する必要がある。付与する位相差は、それぞれの目的に応じて適切に選定されるべきものであるが、1/4波長位相差板用途に使用する場合、波長550nmにおける位相差が、50~1,500nmであると、均一な位相差を発現しやすくなるため好ましい。より好ましくは、50~1,200nm、更に好ましくは、100~500nmである。また、上記位相差は、可視光波長域である400~700nmで、上記範囲であることが、光学用途に使用する場合、一層好ましい。

【0026】更に、本発明のフィルムにおいて、位相差分散性、すなわち位相差の波長依存性は下式を充たすことが、1/4波長位相差板用途に用いる場合の好ましい実施様態となる。

【0027】

$$R(450)/R(550) = 1.03 \sim 1.25$$

$$R(650)/R(550) = 0.80 \sim 0.95$$

ここで、Rは位相差(nm)であり、括弧内の数値は、波長(nm)を表す。

【0028】1/4波長位相差板は、可視光波長域で、位相差をそれぞれの波長の1/4にすることが求められる。そのためには、一般に位相差分散性の異なるフィルムを、その主軸が平行にならないように積層する方法が用いられる。積層する対手には、環状ポリオレフィン系、ポリカーボネート系、酢酸トリアセテート系、アクリル系のフィルムが用いられ、特に環状ポリオレフィンが好ましく用いられる。

【0029】本発明のフィルムにおいて、位相差分散性が上記範囲であると、このようなポリマーフィルムと積層したときに、従来用いられてきたポリカーボネートや、酢酸トリアセテート系フィルムに較べて、1/4波長位相差板として、一層良好な位相差分散性を発現させることが可能となる。

【0030】本発明のフィルムの位相差分散性は、より好ましくは、

$$R(450)/R(550) = 1.1 \sim 1.22$$

$$R(650)/R(550) = 0.82 \sim 0.93$$

である。

【0031】本発明のフィルムは、JIS-C2318に準拠した測定法で得られる引張ヤング率が、少なくと

も一方向で 3 GPa 以上あると、薄膜化したときのハンドリング性が向上するため好ましい。より好ましくは、4 GPa 以上ある。ヤング率を上記範囲にすることには、本発明で規定するポリマーは、従来用いられてきたポリカーボネート等に比し、剛直であるため好ましい。また、フィルム成形において、延伸を施すことにより、ヤング率を上記範囲とすることもできるが、延伸を強くしすぎると、韌性が低下したり、位相差が実用的な範囲を超てしまうことがあるため、ヤング率の上限としては、8 GPa 程度である。また、本発明のフィルムは、少なくとも一方向の破断伸度が、5% 以上、より好ましくは 10% 以上あると成形、加工時の破断が少なくなるため好ましい。破断伸度の上限は特に限定されるものではないが、現実的には、250% 程度である。

【0032】本発明のフィルムは、100°Cで 30 分間、実質的に張力を掛けない状態で熱処理したときの少なくとも一方向の熱収縮率が、10% 以下あると、加工時の寸法変化、また位相差特性の変化を抑えることができるため好ましい。より好ましくは 5% 以下、更に好ましくは 2% 以下である。ここで、熱収縮率とは、以下の式で定義される。

【0033】熱収縮率 (%) = ((熱処理前の試長 - 热処理し冷却後の試長) / 热処理前の試長) × 100
熱収縮率は低い方が好ましいが、現実的には下限は 0.1% 程度である。

【0034】本発明のフィルムは、25°C / 75 RH % の吸湿率が 3% 以下、より好ましくは 2% 以下、更に好ましくは 0.5% 以下あると、使用時、加工時の湿度変化による特性の変化が少なくなるため好ましい。ここでいう吸湿率は以下の方法で測定するものである。まず、フィルムを約 0.5 g を、脱湿のため 120°C で 3 時間の加熱を行った後、吸湿しないようにして 25°C まで降温後の重量を 0.1 mg 単位まで正確に秤量する（この時の重量を W0 とする）。次いで、25°C で 75 RH % の雰囲気下に 48 時間静置し、その後の重量を測定し、W1 として以下の式で吸湿率を求める。

【0035】

$$\text{吸湿率} (\%) = ((W1 - W0) / W1) \times 100$$

吸湿率は低い方が好ましいが、現実的には下限は 0.03% 程度である。

【0036】本発明のフィルムは、透明性を求められる分野では、どのような用途にも適用できるが、特に、偏光板、位相差板、反射防止板、基板などのディスプレーパート材、光ディスクの基板、保護フィルムなどの光記録部材などの各種フィルム部材の構成材としてのフィルムとして用いると、表面、内部構造の均一性が高いため好適である。

【0037】これらのフィルムは、用途により、実質的に無配向フィルム（光学的に等方）が用いられたり、延伸を施すことにより実現される配向フィルム（光学異方

性を有する）が用いられ、本発明のフィルムは何れにおいても好適に使用できるが、特に、本発明に記載のポリマーを用いた場合は、ポリマー自身の分極率が高いことから、配向フィルムとして使用することが一層好ましい。具体的には、偏光板、位相差板、特に上述した 1 / 4 波長位相差板用途に適用した場合、本発明の効果を最も奏すことができる。

【0038】本発明に記載のポリマーの製造方法としては、酸ハライドと 2 倍のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法 (A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959)、特公昭 37-5599 号公報)、酸ハライドと 2 倍のフェノールを塩化マグネシウム等の触媒存在下で加熱する溶融重合法、2 倍の酸と 2 倍のフェノールをジアリルカーボネートの存在下で加熱する溶融重合法（特公昭 38-26299 号公報）、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた 2 倍の酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた 2 倍のフェノールとを混合する界面重合法 (W. M. Eareckson, J. Poly. Sci., XL 399 (1959)、特公昭 40-1959 号公報) 等が挙げられるが、特に溶液重合法が好適に採用される。

【0039】溶液重合法について一例を説明すると、ホスホン酸残基の前駆体分子であるホスホン酸誘導体と、2 倍フェノールをトリエチルアミンなどの塩基存在下混合して反応させ、続いてカーボネート残基の前駆体分子、たとえばトリホスゲンなどを添加して縮合重合することによって本発明のポリマーを得ることができる。このとき、ホスホン酸誘導体とトリホスゲンを同時に添加し反応させることもできるが、より好ましくは、トリホスゲンをホスホン酸誘導体添加後に添加することによって、より高分子量体を得ることができる。ホスホン酸誘導体あるいはカーボネート誘導体としてはそれらのハロゲン化物、酸無水物、エステル等が用いられるが特に限定されない。また、溶媒としてはモノマー、ポリマーを溶解するものであれば特に限定されず、複数の溶媒を混合して用いても差し支えないが、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。但し、本発明の目的に適うためには、これらの溶媒の水分量を 20.0 ppm (重量基準) 以下とすることが好ましく、15.0 ppm 以下とすることが更に好ましく、10.0 ppm 以下とすることが最も好ましい。この水分量は、カールフィッシャー水分計を用いる等の滴定法、分光法等の方法で測定することができる。

【0040】また、重合溶液は重合の進行に伴い粘度が上昇していくため、分子量を所定の範囲に制御するためには、効率的な剪断力を付与することが好ましい。剪断力を与える手段としては、攪拌、捏和、混合などが挙げられ、バッチ式、連続式の何れであっても差し支えないが、攪拌を用いてバッチ式で行なうことが、より好ましい。攪拌の場合、分子量を所定の範囲に制御するためには、その翼の形状、大きさは極めて重要な因子である。

17

翼の形状としては、パドル型、アンカー型、ゲート型、ダブルモーションパドル型などの楷型のものやヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボン、ヘリカルスクリュー型などを挙げることができるが、ヘリカルリボン、ダブルヘリカルリボンが反応の均一性を向上させるために好ましい。また、翼径は、重合槽内径の90%以上100%未満が好ましく、より好ましくは95%以上99%以下である。更に、攪拌を効果的に行うため、攪拌回転数を制御することも重要である。一般的に、回転数を上げると混合効率は良くなるが、一方で温度上昇によるポリマーの分解や、共廻りによる効率の低下が発生することがあるため、重合するポリマーの種類、重合装置により適切な条件を選定する必要がある。具体的な好適範囲は、例えば、溶液重合の場合20~100 rpmが好ましく、より好ましくは、30~60 rpmである。

【0041】また、フィルム成形時の分解を防止し、更に分子量を安定させる目的で、重合時に一官能の物質を添加し、分子末端を封止しても差し支えない。ここでいう一官能物質としては、フェノール、クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール等の一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメート等の一価酸クロライド類が挙げられる。

【0042】本発明のポリマーには、その特性を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、チオエーテル系、燐系の各種抗酸化剤を添加することができる。

【0043】また、本発明のフィルムの特性を損なわない範囲で、ポリマーに可塑性を持たせる目的で、また、製膜支持体からの剥離性を向上させる目的で、無機物、柔軟剤、異種ポリマーなどを、添加してもよい。こうした物質としては、塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、硝酸リチウム、トリエタノールアミン、リン酸トリフェニル、ポリエチレングリコール、ポリサルファン、ポリエーテルサルファンなどが挙げられる。

【0044】このようにして得られたポリマーを次いでフィルム化する。

【0045】上記で得られたポリマー溶液は、そのままで製膜原液として溶液製膜によりフィルム化しても構わないが、貧溶媒中に投入するなどの方法で単離後、洗浄、乾燥を経て粉末、ペレットとし、そのまま溶融製膜あるいは溶媒に溶解させて溶液製膜によりフィルム化しても差し支えない。ただし、光学用フィルムとして品位、均質性を高める上では、単離後のポリマーを洗浄、乾燥後、溶媒に溶解させた製膜原液を用いて溶液製膜法によりフィルム化することが好ましい。

【0046】以下、溶液製膜法により成形する方法について記す。

【0047】使用する溶媒としては、ポリマーを溶解するものであれば特に限定されない。このような溶媒とし

18

ては、塩化メチレン、クロロホルム、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、トルエン、キシレン、アーブチロラクトン、ベンジルアルコール、イソブロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ヘキサフルオロイソプロパノール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPとする）等が挙げられる。更に、光学用フィルムとして必要となる低欠点性を実現する目的で、溶液を濾過することは好ましく行われる。濾過精度は、2, 000 nm以下が好ましく、1, 000 nm以下がより好ましく、600 nm以下が更に好ましい。なお、ここでいう濾過精度とは、フィルターを通過させた時に、90%の確率でフィルター上に捕捉される濾過物の大きさとして定義され、例えば、ANSI B93、31-1973に基づくシングルパスF-2試験法に準拠して測定することができる。

【0048】上記のように調製された製膜原液は、乾式法、乾湿式法、湿式法、半乾半湿式法等の溶液製膜法によりフィルム化が行なわれるが、フィルムの表面、内部構造を均一にするためには、乾式法あるいは乾湿式法が好ましく、以下、乾湿式法・乾式法を例にとって説明する。

【0049】上記の原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ、薄膜を乾燥する。本発明のフィルムを得るために、支持体上にキャスト後、実質的に溶媒が蒸発しない状態で、0. 1~5秒間、好ましくは0. 2~1秒間保持し、その後乾燥炉へ導入することが有効である。フィルムの生産性を考慮すると、キャスト直後に乾燥を開始することが好ましいが、その場合、キャスト斑、口金形状斑がそのまま固定され、中心線平均粗さが5 nmを超える場合がある。実質的に溶媒が蒸発しない状態で保持するための条件については、使用する溶媒、キャストの速度などを勘案した上で、最適の条件を見出す必要があるが、温度0~30°Cの乾燥空気をキャストフィルム上に0. 1~5秒間当て、冷却することは有効な手段である。

【0050】溶媒乾燥においては、溶媒としてNMPを用いる場合、乾燥温度は、70~180°Cが好ましく、100~150°Cがより好ましい。乾燥温度が高すぎると、表面の粗れや不均一構造が発生しやすく中心線平均粗さが本発明の範囲を超えることがある。また、低すぎると生産性の大幅な低下を招くことがある。こうして大部分の溶媒を除去されたフィルムは、自己支持性を得、支持体から剥離される。フィルムを支持体から剥離するときのポリマー濃度は30~90重量%であることが好ましく、60~80重量%であることがより好ましい。ポリマー濃度が30重量%未満の場合は、フィルムの自己支持性が不十分で破れやすくなることがあり、90重

50

19

量%を超える場合は、剥離が困難となることがある。
【0051】次いでフィルムは、残余の溶媒を除去するために、湿式浴に導入される。湿式浴としては、一般に水系浴が用いられるが、溶媒除去速度を上げる目的で、エタノール、メタノール等の有機溶媒浴、またはこれら有機溶媒と水との混合浴を用いても、塩化カルシウム、塩化リチウム等の無機塩を含んだ浴を用いても差し支えない。尚、乾式法の場合、こうした湿式浴を経ずに、オープン、テンターでの加熱により残存溶媒を除去しても構わない。

【0052】残存溶媒を除去したフィルムは、テンターに導入され、熱処理が行われる。また、配向フィルムとする場合は、テンター内で縦方向あるいは横方向に延伸が行われる。熱処理温度は、フィルムの寸法安定性を向上させる点から100～170°Cが好ましく、120～160°Cがより好ましい。また、延伸温度が上記範囲から外れると、表面性が悪化する場合もある。更に、延伸を施す場合は、目的に応じて、熱処理と同時にあってもよく、また、熱処理後に行われても差し支えない。延伸倍率は、用途により適切に設定されるべきものであるが、好ましくは1.01～2倍、より好ましくは1.03～1.6倍である。

【0053】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。積層の方法としては、通常の方法、たとえば、口金内の積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などを用いればよい。

【0054】このようにして、本発明のフィルムを得ることができるが、これに限定されるものではない。

【0055】

【実施例】本発明における物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

【0056】(1) 中心線平均粗さ(R_a)

Digital Instruments社製原子間力顯微鏡Nano Scope II I ver. 3.20を用いて、以下の条件で10ヶ所測定し、平均値を求めた。

【0057】カンチレバー：シリコン単結晶

走査モード：タッピングモード

走査範囲： $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$

走査速度：1.0Hz

走査線数：256本

測定環境：25°C、相対湿度65%

(2) 数平均分子量

フィルムサンプルを溶媒中に溶解する。次いで、ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)に、低角度レーザー光散乱光度計(LALLS)および示差屈折率計(RI)を組み入れ、GPC装置でサイズ分別された分子鎖溶液の光散乱強度および屈折率差を溶出時間を追って測定することにより、溶質の分子量とその含有率を順次計算し、分子量分布を求めた。測定条件を以下に記す。

20

【0058】A. GPC

装置：244型ゲル浸透クロマトグラフ(WATERS社製)

カラム：TRC-GM(東レリサーチセンター社製)

Shodex KD-802(昭和電工社製)

流速：0.6ml/分

B. LALLS

装置：CMX-100型低角度レーザー光散乱光度計(Chromatix社製)

10 波長：633nm

(4) フィルム厚み

マイクロ厚み計(アンリツ社製)を用いて測定した。

【0059】(5) 位相差

下記測定器を用いて測定した。

【0060】装置：セルギャップ検査装置RETS-1100(大塚電子社製)

測定径： $\phi 5\text{mm}$

測定波長：400～800nm

上記測定で、波長450nm、550nm、650nmの時の位相差をそれぞれR(450)、R(550)、R(650)とした。

【0061】(6) フィルム均一性

得られたフィルムを白色光源(D65光源)下で、目視観察し、以下の基準で評価した。

【0062】

○：フィルムの曇り、像のゆがみが全くない

△：フィルムの曇り、または像のゆがみが一部見られる

×：フィルムの曇り、または像のゆがみが全面に見られる

30 (7) 生産性評価

未延伸で $80\mu\text{m}$ の厚みとなるように、ポリマー濃度3.0wt%のNMP溶液をSUS板上にキャストし、30°Cの乾燥空気流下で5秒間静置する。次いで、熱風吹き出しノズルを備えた乾燥機で、10分間乾燥を行う。次いで、フィルムをSUS板から剥離し、水洗、180°Cで乾燥後のフィルムの支持体非接触面の中心線平均粗さ(R_a)を測定する。乾燥温度を100°C、140°C、170°Cと変えて実験を行い、中心線平均粗さが5nmを超える温度で、以下の評価を行う。

40 【0063】

◎：170°C乾燥で、 $R_a \leq 5\text{nm}$

○：140°C乾燥で、 $R_a \leq 5\text{nm}$ 、170°Cでは、 $R_a > 5\text{nm}$

△：100°C乾燥で、 $R_a \leq 5\text{nm}$ 、140°Cでは、 $R_a > 5\text{nm}$

×：100°C乾燥で、 $R_a > 5\text{nm}$

乾燥温度は、フィルムが支持体から剥離する時間に大きく影響するため、生産性を支配する重要な因子である。すなわち、均質なフィルムを得られる範囲で、乾燥温度を高くできるほど、生産性が高くなるものといえる。

50

21

【0064】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) SUS316製の翼径27cm、翼高さ30cmのダブルヘリカルリボン翼を備えた、内径28cmのSUS316製の豊型重合槽(翼径/内径=0.96、槽底と翼下面のクリアランス=5mm)に、窒素雰囲気下、1、2-ジクロロエタン(15L)を投入した。次いで1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)クロヘキサン(1,610g)、およびトリエチルアミン(1,335g)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(873g)の1、2-ジクロロエタン(6.75L)溶液を60分間かけて滴下し、滴下終了後120分間攪拌した。この時の攪拌回転数は30rpmであった。その後、濃度0.571mol/Lであるトリホスゲンの1、2-ジクロロエタン(841ml)溶液を30分かけて滴下し、滴下終了後120分間攪拌した。この間、溶液温度は20~30℃になるよう制御した。

【0065】尚、使用した1、2-ジクロロエタン中の水分含有率は120ppmであった。

【0066】得られた反応溶液をヘキサンに投入して再沈し、ポリマーを濾取した後、(1)エタノール、(2)水/エタノール=1/1混合溶液、(3)水の順で生成したポリマーを洗浄、乾燥し、ポリマーを得た。

【0067】このポリマーの数平均分子量(以下、Mn)は35,000であった。

【0068】次いで、このポリマーを30℃で、NMPに30wt%溶液となるように溶解させ、濾過精度0.5μmのフィルター(日本ポール社製、MCY1001Y005H4)で濾過して、製膜原液とした。

【0069】この製膜原液を厚さ1mmのSUS316板上に流延し、30℃の乾燥空気流中を1秒間通過させた後、熱風吹き出しノズルを有する乾燥機で、100℃、10分間乾燥した。乾燥後のフィルムをSUS板から剥離して、40℃の流水浴を通過させ、その後、定長下で、180℃、10分間の熱処理を行い、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0070】このフィルムのRaは、支持体非接触面(以下、A面)、支持体接触面(以下、B面)それぞれ、0.6nm、0.8nmであり、フィルムの曇り、像のゆがみが全く見られないものであった。

【0071】また、R(550)=2nmと光学等方なフィルムであり、生産性評価は○であった。

(実施例2) 実施例1のポリマーを用いて、製膜時の乾燥を140℃で、7分行った他は、実施例1と同様にして、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0072】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ2.7nm、1.8nmであり、一部に、像のゆがみが見られた。

22

【0073】また、R(550)=4nmと光学等方なフィルムであり、生産性評価は○であった。

(実施例3) 使用する1、2-ジクロロエタンの水分率を70ppm、重合時の攪拌回転数を60rpmとした他は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。

【0074】このポリマーのMnは45,000であった。

【0075】更に実施例1と同様に製膜を行って、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0076】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ0.6nm、0.7nmであり、フィルムの曇り、像のゆがみが全く見られないものであった。

【0077】また、R(550)=2nmと光学等方なフィルムであり、生産性評価は○であった。

(実施例4) 実施例3のポリマーを用いて、製膜時の乾燥を140℃で、7分行った他は、実施例1と同様にして、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0078】更に実施例1と同様に製膜を行って、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0079】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ0.7nm、0.8nmであり、フィルムの曇り、像のゆがみが全く見られないものであった。

【0080】また、R(550)=2nmと光学等方なフィルムであり、生産性評価は○であった。

(実施例5) 使用する1、2-ジクロロエタンの水分率を180ppmとした他は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。

【0081】このポリマーのMnは22,000であった。

【0082】更に実施例1と同様に製膜を行って、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0083】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ3.5nm、2.3nmであり、一部に、像のゆがみが見られ、実施例1のフィルムに較べると曇りが生じていた。

【0084】また、R(550)=4nmと光学等方なフィルムであり、生産性評価は△であった。

(実施例6) 使用するダブルヘリカルリボン翼の翼径を24cmとした他は、実施例1と同様にしてポリマーを得た。

【0085】このポリマーのMnは18,000であった。

【0086】実施例1と同様にして調製した製膜原液を、乾燥温度80℃で30分乾燥させた他は、実施例1と同様に製膜を行って、厚さ80μmのフィルムを得た。

【0087】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ4.3nm、3.1nmであり、一部に、像のゆがみが見られ、実施例1のフィルムに較べると曇りが生じていた。

23

【0088】また、 $R(550) = 4 \text{ nm}$ と光学等方なフィルムであり、生産性評価は×であった。

(実施例7) 使用する1, 2-ジクロロエタンの水分率を30 ppmとし、また、濃度0.571 mol/Lのトリホスゲンの1, 2-ジクロロエタン溶液を893mL滴下した他は、実施例1と同様の方法で重合を行った。但し、反応途中で重合度の上昇に伴い、溶液粘度が大きく上昇したため、攪拌回転数を15 rpmまで低下させ、更に、ポリマー溶液に不均質性が観察されたため、トリホスゲン滴下後の攪拌時間を540分まで延長した。その後、実施例1と同様に、再沈、洗浄、乾燥を行いポリマーを得た。

【0089】このポリマーの M_n は510,000であった。

【0090】更に実施例1と同様にして、厚さ80 μmのフィルムを得た。

【0091】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ3.1 nm、3.1 nmであり、一部に、像のゆがみが見られ、曇りが見られた。

【0092】また、 $R(550) = 10 \text{ nm}$ であり、生産性評価は△であった。

(比較例1) 実施例1のポリマー、製膜原液を用い、乾

24

燥温度を185°Cとした他は、実施例1と同様にして厚さ80 μmのフィルムを得た。

【0093】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ5.6 nm、5.1 nmであり、全面に、像のゆがみ、曇りが見られた。

(比較例2) 実施例5のポリマー、製膜原液を用い、乾燥温度を140°Cとした他は、実施例1と同様にして厚さ80 μmのフィルムを得た。

【0094】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ6.2 nm、5.3 nmであり、全面に、像のゆがみ、曇りが見られた。

【0095】上記の実施例、比較例の評価結果を表1、2に示す。

(比較例3) 実施例1のポリマーを用いて、キャスト直後に乾燥工程に導入した他は、実施例2と同様にして厚さ80 μmのフィルムを得た。

【0096】このフィルムのRaは、A面、B面それぞれ5.1 nm、5.5 nmであり、全面に、像のゆがみ、曇りが見られた。

【0097】

【表1】

25

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
製造条件							
溶媒水分率(ppm)	120	120	70	70	180	120	30
外径/内径	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.86	0.96
搅拌回転数(rpm)	30	30	60	60	30	30	30→15
冷却後条件	30°C/1秒						
製膜乾燥温度(°C)	100	140	100	140	100	100	100
特性、評価							
Mn	35000	35000	45000	45000	22000	18000	510000
厚み(μm)	80	80	80	80	80	80	80
R _a : A面 (nm) B面	0.6 0.8	2.7 1.8	0.6 0.7	0.7 0.8	3.5 2.3	4.3 3.1	3.1 3.1
R(550) (nm)	2	4	2	2	4	4	10
像のゆがみ、偏り	○	△	○	○	△	△	△
生産性評価	○	○	○	○	△	×	△

【0098】

30 【表2】

26

27

表2

28

	比較例1	比較例2	比較例3
製造条件			
溶媒水分率(ppm)	120	180	120
翼径／内径	0.96	0.96	0.96
搅拌回転数(rpm)	30	30	30
冷却後条件	30°C/1秒	30°C/1秒	—
製膜乾燥温度(°C)	185	140	140
特性、評価			
Mn	35000	22000	35000
厚み(μm)	80	80	80
Ra : A面 (nm) B面	5.6 5.1	6.2 5.3	5.1 5.5
像のゆがみ、曇り	×	×	×

実施例8、9および比較例4は延伸フィルムの例である。

(実施例8) 実施例3で得られたフィルムを非延伸方向を定長にして、140°Cで1.4倍の一軸延伸を行った。

【0099】得られたフィルムの厚みは55 μm、Raは、A面、B面それぞれ1.2 nm、1.3 nmと未延伸フィルムよりやや大きくなつたが優れたものであり、像のゆがみ、曇りは見られなかった。

【0100】また、R(550)は520 nm、R(450)/R(550)、R(650)/R(550)はそれぞれ、1.12、0.91と1/4波長位相差板として適性の高いものであった。

(実施例9) 実施例3で得られたフィルムを非延伸方向を定長にして、150°Cで1.4倍の一軸延伸を行つた。

【0101】得られたフィルムの厚みは55 μm、Raは、A面、B面それぞれ0.7 nm、0.8 nmと未延伸フィルムと同等の優れたものであり、像のゆがみ、曇りは全く見られなかった。

りは全く見られなかった。

【0102】また、R(550)は310 nm、R(450)/R(550)、R(650)/R(550)はそれぞれ、1.12、0.91と1/4波長位相差板として適性の高いものであった。

(比較例4) 実施例6で得られたフィルムを非延伸方向を定長にして、180°Cで1.4倍の一軸延伸を行つた。

40 【0103】得られたフィルムの厚みは55 μm、Raは、A面、B面それぞれ6.6 nm、7.2 nmと未延伸フィルムより悪化し、全面に像のゆがみ、曇りが発生した。

【0104】また、位相差の測定を行つたが、斑が大きく正確な測定とすることができなかつた。

【0105】上記の実施例、比較例の評価結果を表3に示す。

【0106】

【表3】

29

表 3

30

	実施例 8	実施例 9	比較例 4
使用フィルム	実施例 3	実施例 3	実施例 6
延伸温度 (°C)	140	150	180
延伸倍率 (倍)	1.4	1.4	1.4
厚み (μm)	55	55	55
R _a : A面 (nm) B面	1.2 1.3	0.7 0.8	6.6 7.2
像のゆがみ、疊り	○	○	×
R(550) (nm)	520	310	—
R(450)/R(550)	1.12	1.12	—
R(650)/R(550)	0.91	0.91	—

【0107】

【発明の効果】本発明のフィルムは、透明で、フィルムの均質性、表面平滑性に優れ、更に生産性に優れたものであるため、光学用フィルムとして優れた性能を発現するものである。本発明のフィルムは、ディスプレーなど

の表示用部材、光記録部材など光学用フィルムとして好適に使用することができるが、特に、延伸により優れた位相差特性を発現するため、位相差板、とりわけ1/4波長位相差板用途に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高西 康次郎

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4F071 AA50 AA51 AA68 AA81 AF27Y
AF30 AF31 AH19 BA02 BB02
BC01 BC08 BC16
4J030 CA01 CB02 CB22 CB32 CB33
CB34 CB35 CC25 CD11 CE02
CE11 CG06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.